

Method of preventing corrosion in connection with extrusion of mixtures containing polyvinyl chloride and wood flour or similar cellulosic material, and analogous mixtures containing polystyrene or acrylonitrile-butadiene-styrene resin, respectively

Patent number: CH580130
Publication date: 1976-09-30
Inventor:
Applicant: SONESSON PLAST AB
Classification:
- international: *B29C45/00; B29C47/08; C08L57/00; B29C45/00; B29C47/08; C08L57/00; (IPC1-7): C08J5/00*
- european: B29C45/00B; B29C47/08; C08L57/00
Application number: CH19730015382 19731101
Priority number(s): SE19720014242 19721103

Also published as:

 US3878143 (A1)
 JP49077951 (A)
 GB1409187 (A)
 DE2354392 (A1)
 SE368793 (B)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for CH580130

Abstract of correspondent: **US3878143**

The invention provides a method of preventing corrosion and wear caused by corrosion in connection with extrusion of a mixture containing polyvinyl chloride and wood flour or similar cellulosic material and analogous mixtures with polystyrene or acrylonitrile-butadiene-styrene resin, respectively. In order to neutralize acidic gaseous matter originating from the cellulosic material contained in the mixture, the extrusion is effected in the presence of at least one gaseous alkaline compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑬

CH PATENTSCHRIFT A5

⑬

580 130

N

- ②① Gesuchsnummer: 15382/73
- ⑥① Zusatz zu:
- ⑥② Teilgesuch von:
- ②② Anmeldungsdatum: 1. 11. 1973, 17 h
- ③③ ③② ③① Priorität: Schweden, 3. 11. 1972 (14242/72),
1. 12. 1972 (14242/72)

Patent erteilt: 15. 8. 1976

- ④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30. 9. 1976

- ⑤④ Titel: **Verfahren zur Verhütung von Korrosion beim Strangpressen oder Spritzgiessen von Mischungen aus Polyvinylchlorid und Holzmehl oder ähnlichem zellulosehaltigem Material bzw. analoger Mischungen mit Polystyrol oder Acrylnitril-Butadien-Styrolharz**

- ⑦③ Inhaber: Sonesson Plast AB, Malmö (Schweden)

- ⑦④ Vertreter: Dr. Arnold R. Egli, Zürich

- ⑦② Erfinder: Agu Kriisa, Hans Erik Grahn, Malmö, und Hans Baumann, Astorp (Schweden)

Beim Strangpressen oder Spritzgiessen von Polyvinylchlorid, das bei einer Temperatur von 150–200°C erfolgt, kommt immer eine gewisse Abspaltung von gasförmigem Chlorwasserstoff vor, der, wenn keine Vorkehrungen getroffen werden, die inneren Metallflächen der Strangpresse oder der Spritzgussmaschine angreifen kann. Diese inneren Metallflächen werden im folgenden die Angriffsflächen der Maschine genannt. Diese Vorkehrung besteht darin, dass durch Zusatz von alkalischen Stoffen (Stabilisatoren), die sich bei der herrschenden Temperatur praktisch nicht verflüchtigen, wie z.B. Kreide, Metalloxyde, Metalseife und andere bewährte Mittel zu diesem Zweck, der gasförmige Chlorwasserstoff innerhalb der Masse, die stranggepresst oder spritzgegossen wird, neutralisiert wird. Dabei muss hervorgehoben werden, dass die Abspaltung von Chlorwasserstoff und die damit einhergehende Neutralisation mit Hilfe der Zusätze gleichförmig innerhalb der Masse erfolgt.

Mischungen von Polyvinylchlorid und einer grösseren Menge zellulosehaltigen Pulvers, wie z.B. Holzmehl oder Rindenmehl oder ähnliches – solche Mischungen werden im folgenden allgemein mit dem Terminus «Mischung» bezeichnet – haben neuerdings ein immer grösseres technologisches Interesse auf sich gelenkt. Dasselbe gilt bei analogen Mischungen, die stattdessen Polystyrol oder Acrylnitril-Butadien-Styrolharz (ABS-Harz) enthalten. Die physikalischen Eigenschaften sind nämlich in mancher Hinsicht günstiger als die Eigenschaften von Polyvinylchlorid, Polystyrol, bzw. ABS-Harz in reiner Form. Beispielsweise haben die Mischungen geringere Wärmeausdehnung und Deformation bei Dauerbelastung als Polyvinylchlorid, Polystyrol oder ABS-Harz in reiner Form. Ungeachtet dieser Vorteile werden stranggepresste und spritzgegossene Gegenstände aus diesen Mischungen noch immer in bescheidenem Ausmass hergestellt, und der Grund dazu ist mit grösster Wahrscheinlichkeit in der grossen Korrosion und dem davon herrührenden Verschleiss zu erblicken, die bei Strangpressen oder Spritzgiessen solcher Mischungen entstehen.

Die bisherige Auffassung, laut welcher die Korrosion die folgenden beiden Ursachen hat, erscheint als berechtigt:

- a) Das Auftreten von grösserer Reibung zwischen den im Verhältnis zu beispielsweise reinem Polyvinylchlorid viel steiferen Holzkörpern und den Angriffsflächen als zwischen der übrigen Masse und den Angriffsflächen. Der Betriebsdruck ist, insbesondere in der Nähe der Düse, ziemlich hoch und beträgt 200–300 Kp/cm².
- b) Das Vorkommen von flüchtigen Säuren, die vom Holz herrühren. Holz gibt unter gewissen Temperaturbedingungen kleinere Mengen von schwachen organischen Säuren ab, wobei insbesondere Essigsäure abgespalten wird, wenn die Temperatur so hoch ist, dass ein thermischer Abbau (Trockendestillation) erfolgt. Der thermische Abbau des Holzes im Temperaturbereich von 150–200°C ist noch sehr schwach.

Ausgehend von der bisherigen Erfahrung, hat man angenommen, dass die Neutralisation der dabei auf die eine oder andere Weise entstehenden Holzsäuren mit den gleichen Mitteln und auf dieselbe wirkungsvolle Weise wie die Neutralisation von Chlorwasserstoff und der daraus entstehenden Salzsäure erfolgen könne. Man ist deshalb zum Schluss gekommen, dass die trotz Neutralisation auftretende starke Korrosion beim Strangpressen und Spritzgiessen durch die auftretende grössere Reibung gemäss a) oben liegt.

Die vorliegende Erfindung geht von der Einsicht aus, dass es überraschenderweise dennoch die sauren, gasförmigen Abspaltungsprodukte vom Holz sind, die die starke Anfressung der Angriffsflächen verursachen. Es hat sich darüberhinaus herausgestellt, dass diese sauren Abspaltungsprodukte nicht auf die herkömmliche Weise, d.h. durch Zusatz von

nichtflüchtigen alkalischen Stoffen, neutralisiert werden können, auch wenn diese Stoffe im Überschuss hinzugegeben werden.

Von dieser Erfahrung ausgehend, bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Verhütung von Korrosion beim Strangpressen oder Spritzgiessen einer Mischung aus Polyvinylchlorid und Holzmehl oder ähnlichen zellulosehaltigem Material bzw. analoger Mischungen aus Polystyrol oder Acrylnitril-Butadien-Styrolharz (ABS-Harz) und Holzmehl oder dgl., welches dadurch gekennzeichnet ist, dass zur Neutralisation der sauren, gasförmigen Bestandteile, die von dem in der Mischung enthaltenen zellulosehaltigen Material herrühren, das Pressen oder Giessen in Anwesenheit von mindestens einer gasförmigen alkalischen Verbindung erfolgt:

Die erfindungsgemässe Methode wird anhand von einer Anzahl von Beispielen veranschaulicht, die im folgenden erläutert werden sollen.

Beispiel 1

Eine Polyvinylchloridmasse in reiner Form (d.h. ohne Holzmehl oder ähnliches) und mit herkömmlichen Zusätzen von Neutralisationsmitteln (Stabilisatoren) wurde bei einer Temperatur von 170°C stranggepresst. Die Masse hatte die folgende Zusammensetzung:

PVC	100 Gew.-Teile
Pb-Stearat	2 Gew.-Teile
Ca-Stearat	1 Gew.-Teil
Kreide	5 Gew.-Teile

Die Masse enthielt somit nur nicht-flüchtige Neutralisationsmittel (Stabilisatoren). In der Nähe der Düse, wo der Strang die Strangpresse verlässt, wurde eine wassergekühlte Fläche angebracht. Nach einigen Minuten entstand eine kleine Menge Kondensat, das einer pH-Messung unterworfen wurde, wodurch festgestellt wurde, dass das Kondensat praktisch neutral war. Dieses Beispiel veranschaulicht somit die altbewährte triviale Methode zur Neutralisation des Chlorwasserstoffes, der bei dem Strangpressen abgespalten wird.

Beispiel 2

Zur Masse nach Beispiel 1 wurden 50 Gewichtsteile von Holzmehl hinzugegeben und der Versuch wurde im übrigen unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Bei pH-Messung wurde der Wert 3 erhalten.

Beispiel 3

Zur Mischung in Beispiel 2 wurden 5 Gewichtsteile Trinitrium-Phosphat hinzugegeben, wodurch die Mischung, als sie die Strangpresse verliess, stark alkalisch wurde; bei Extraktion von 1 Teil der Mischung mit 2 Teilen Wasser wurde ein pH-Wert von etwa 10 erhalten. Das Kondensat, das an der Düse gesammelt wurde, hatte indessen noch den pH-Wert 3.

Beispiel 4

Zur Mischung in Beispiel 2 wurde 0,5 Gewichtsteil Harnstoff hinzugegeben. Das an der Düse gesammelte Kondensat wurde jetzt alkalisch.

Beispiel 5

Polystyrol	100 Gew.-Teile
Holzmehl	50 Gew.-Teile
Harnstoff	0,5 Gew.-Teile

Das Kondensat wurde alkalisch. Ohne Zusatz von Harnstoff wurde das Kondensat sauer, mit einem pH-Wert von 3.

Im Anschluss an Beispiele 4 und 5 hat sich herausgestellt, dass die Anwendung von einem der Zusätze in der untenstehenden Tabelle in einer Mischung nach Beispiel 2 in sämt-

lichen Fällen ein alkalisches Kondensat in der Nähe der Düsenmündung ergibt:

Stoff	Gew.-T.	Siedepunkt/Zersetzungstemperatur
Monoäthanolamin	2	Sp 170°C
Triäthanolamin	2	Sp 206°C
Ammoniumsulfat	1	Zt 230–250°C (→ NH ₃ + NH ₄ HSO ₄)
Harnstoff	0,25	Zt* (→ 2NH ₃ + CO ₂)

* Die Zersetzungstemperatur ist die Temperatur bei dem in der Strangpresse herrschenden Druck

Die oben beschriebenen Beispiele enthüllen den überraschenden Reaktionsmechanismus, der dies anscheinend paradoxale Benehmen bedingt. Die Zersetzung von insbesondere Ammoniumsulfat (unter Abgabe von Ammoniak) kann nicht von der verhältnismässig niedrigen Betriebstemperatur in der Strangpresse bedingt sein; diese Temperatur betrug nach Beispiel 4 170°C. Nach der Erfindung ist der Grund dazu in einer durch Reibung an der Berührungsfläche zwischen der Masse und den Angriffsflächen an lokalen Punkten begrenzten Überhitzung zu erblicken. Dies erklärt zugleich den thermischen Abbau von Holzkörpern innerhalb dieser Gebiete. Die auf diese Weise entbundene Essigsäure wird (wenigstens zum Teil) in der sehr dünnen Gasphase zwischen der stranggepressten Masse und den Angriffsflächen vergast. Die Neutralisation dieser Essigsäure kann nur durch Anwendung flüchtiger Neutralisationsmittel, welche sich der Gasphase anschliessen können, vorgenommen werden und nicht mit Hilfe der herkömmlichen nicht-flüchtigen Zusätze, welche gewöhnlich in der Masse enthalten sind.

Von allen ammoniakabspaltenden Stoffen nimmt Harnstoff eine Sonderstellung ein, indem er restlos zersetzt wird. Dank dem hohen Molekulargewicht und dem hohen Gehalt an Ammoniak ist der für die Neutralisation erforderliche Zusatz geringer als bei den übrigen Stoffen in der obigen Tabelle (0,25 Gewichtsteil). Ammoniumsalze bilden nebst Ammoniak immer saure Reste. Ammoniumcarbonat zerfällt schon bei einer Temperatur von 60°C und eignet sich deshalb weniger zur Anwendung in Verbindung mit der erfindungsgemässen Methode.

Grundsätzlich kann eine Neutralisation auch dadurch bewirkt werden, dass man statt flüchtiger Zusätze zur Mischung Ammoniakgas oder beispielsweise mit Stickstoff verdünntes Ammoniakgas die Strangpresse oder die Spritzgussmaschine durchströmen lässt. Dies erfordert aber u.a. eine komplizierte Zuführungseinrichtung, die nicht von der

Mischung zugestopft wird, und die das Gas daran hindert, rückwärts durch die Maschine zu strömen, d.h. technische Vorkehrungen, die übermässig teuer sind im Vergleich mit der einfachen Neutralisation, insbesondere bei Anwendung von Harnstoff.

Ein zusätzliches Beispiel an der Erfindung soll gegeben werden, bezüglich einer Mischung, die Acrylnitril-Butadien-Styrolharz (ABS-Harz) enthält. Eine solche Mischung verhält sich auf ähnliche Weise wie eine Mischung mit Polystyrol.

Beispiel 6

Acrylnitril-Butadien-Styrolharz (ABS-Harz)	100	Gew.-T.
Holzmehl	50	Gew.-T.
Harnstoff	0,5	Gew.-T.

Auch in diesem Fall wurde das Kondensat alkalisch, während es dagegen sauer wurde, wenn der Zusatz von Harnstoff ausgelassen wurde.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Verhütung von Korrosion und davon herrührendem Verschleiss beim Strangpressen oder Spritzgiessen einer Mischung aus Polyvinylchlorid und Holzmehl oder ähnlichem zellulosehaltigem Material bzw. analoger Mischungen mit Polystyrol oder Acrylnitril-Butadien-Styrolharz anstelle von Polyvinylchlorid, dadurch gekennzeichnet, dass zur Neutralisation saurer gasförmiger Bestandteile, die durch das in der Mischung enthaltene zellulosehaltige Material freigesetzt werden, das Pressen oder Giessen in Anwesenheit mindestens einer gasförmigen, alkalischen Verbindung erfolgt.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die gasförmige alkalische Verbindung mechanisch hinzugegeben wird.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die gasförmige alkalische Verbindung durch Vergasung eines Zusatzes zur Mischung in der Strangpresse oder Spritzgussmaschine erzeugt wird.

3. Verfahren gemäss Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass zur Mischung ein organisches Amin hinzugegeben wird.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die gasförmige alkalische Verbindung durch thermischen Abbau eines Zusatzes zur Mischung in der Strangpresse oder Spritzgussmaschine erzeugt wird.

5. Verfahren gemäss Unteranspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz aus einem Ammoniumsalz besteht.

6. Verfahren gemäss Unteranspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz aus Harnstoff besteht.